



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 40 835 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 25 B 11/06**  
C 25 B 3/02

⑳ Aktenzeichen: P 40 40 835.3  
㉔ Anmeldetag: 20. 12. 90  
㉔③ Offenlegungstag: 1. 8. 91

**DE 40 40 835 A 1**

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
31.01.90 US 472867

⑦① Anmelder:  
Intevep S.A., Caracas, VE

⑦④ Vertreter:  
Hiebsch, G., Dipl.-Ing.; Peege, K., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 7700 Singen

⑦② Erfinder:  
Scharifker, Benjamin; Yopez, Omar, Caracas, VE;  
Jesus, Juan Carlos de; Ramirez de Agudelo, Maria  
M., Los Teques, VE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Elektrokatalysator für die Oxidation von Methan und elektrolytisches Verfahren**

⑤⑦ Ein elektrokatalytisches Verfahren zur partiellen Oxidation von Methan verwendet einen Elektrokatalysator in der Form eines abgelagerten Katalysators mit einer Elektrode mit einer darauf angeordneten, leitenden Katalysatorschicht. Der Katalysator enthält ein Element aus der Gruppe, der Gruppe IB-Metalle, der Gruppe-VIB-Metalle, der Gruppe-VIII-Metalle und/oder Mischungen daraus.

**DE 40 40 835 A 1**

Express Label No.  
EV343679597US

**BEST AVAILABLE COPY**

BUNDESDRUCKEREI 06. 91 108 031/376

14/60

## Beschreibung

Methan, die Hauptkomponente von Erdgas, entsteht in großen Mengen als Bohrgas (wellhead gas) oder als andere Nebenprodukte bei der Gewinnung von Erdöl und im Kohlebergbau. Eine der Hauptaufgaben vieler Raffinerien und chemischer Werke ist es, niederwertige Kohlenwasserstoffe wie z. B. Methan in wertvolle Produkte aufzubereiten. Typische bekannte Methan-Umwandlungsprozesse sind in US-PS 42 05 194, US-PS 44 99 322 und US-PS 45 23 049 offenbart. Diese Prozesse beruhen auf der Kontaktierung von Methan mit einem katalytischen Reaktionsmittel in Gegenwart von Sauerstoff, um daraus ein höheres Kohlenwasserstoffprodukt zu erzeugen. Diese Prozesse haben eine Reihe von Nachteilen, einschließlich niedriger Umwandlungsraten großer Katalysatorinstabilität, übermäßiger Bildung von unerwünschten Kohlenoxiden und dergleichen.

Natürlich wäre es äußerst wünschenswert, einen für die Oxidation von Methan einsetzbaren, stabilen Katalysator und ein Verfahren zur Oxidation von Methan zu entwickeln, das ausgezeichnete Umwandlungsraten ohne übermäßige Bildung von schädlichen Kohlenoxiden aufweist.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes elektrokatalytisches Verfahren zur partiellen Oxidation eines methanhaltigen Gases zu liefern. Zudem soll ein verbesserter Elektrokatalysator zur Verwendung im oben beschriebenen Verfahren angeboten werden. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung erfaßt also einen Verbundkatalysator zur Verwendung der partiellen Oxidation von Methan in einem elektrokatalytischen Verfahren.

Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden im folgenden beschrieben.

Die Lösung der vom Erfinder gesehenen Aufgabe wird durch die Lehre des Anspruches 1 sowie ein Verfahren nach Anspruch 15 erzielt. Sie erfaßt einen verbesserten Elektrokatalysator als Verbundkatalysator (composite electrocatalyst) mit einer Elektrode mit einem darauf angeordneten, feinverteilten und leitenden Katalysator, zudem ein verbessertes elektrokatalytisches Verfahren zur Umwandlung von Methan in höhere Kohlenwasserstoffe durch partielle Oxidation.

Weitere Merkmale sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Der Elektrokatalysator der vorliegenden Erfindung enthält einen Verbundkatalysator mit einer Elektrode mit einer darauf angeordneten, feinverteilten und leitenden Katalysatorschicht. Die Elektrode weist ein Material auf, das aus der Gruppe der Metalle, Metallegierungen, nichtmetallischen leitenden Materialien und Mischungen daraus ausgewählt ist. Entsprechend der vorliegenden Erfindung enthalten die für die Bildung des Verbundkatalysators ausgewählten Metalle und Metallegierungen ein aus der Gruppe der Gruppe-IB-Metalle, der Gruppe-VIB-Metalle, der Gruppe-VIII-Metalle und Mischungen daraus ausgewähltes Element. Geeignete nichtmetallische leitende Materialien zur Bildung der Elektrode des Elektrokatalysators der vorliegenden Erfindung werden aus der Gruppe der kohlenstoffabgeleiteten Materialien, Keramik, Polymere, Metalloxide und Mischungen daraus ausgewählt. Der auf der Elektrode abgelagerte, feinverteilte und leitende Katalysator enthält ein Element, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche die Gruppe-IB-Metalle, Gruppe-VIB-Metalle, Gruppe-VIII-Metalle und Mischungen daraus enthält.

Das Material, aus dem die Elektrode hergestellt wird, kann in Form eines Stabs, eines Gitters, einer Platte oder eines Filzmaterials vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Elektrode mit einer Schicht aus einem leitenden Polymer überzogen, und der feinverteilte und leitende Katalysator wird auf dem leitenden Polymer abgelagert. Geeignete Materialien, aus denen das leitende Polymer gebildet wird, sind etwa Teflon, Polyanilin, Polypyrrol, perfluorinierte Membranen, Polymer-Fluorcarbon-Copolymer, Acrylpolymer, Metacrylpolymer und Mischungen daraus.

Das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung umfaßt ein elektrokatalytisches Verfahren zur partiellen Oxidation eines methanhaltigen Gases, welches Verfahren vorzugsweise die Vorteile sowohl eines elektrolytischen Verfahrens und die eines katalytischen Verfahrens zur Umwandlung von Methan in einen höheren Kohlenwasserstoff kombiniert. Das elektrolytische Verfahren besteht darin, den oben erwähnten Verbundelektrokatalysator der vorliegenden Erfindung herzustellen und danach ein methanhaltiges Gas in einer elektrolytischen Zelle unter elektrochemischen Bedingungen mit dem Verbundelektrokatalysator zu kontaktieren, um das Methan partiell zu oxidieren.

Das den Elektrokatalysator verwendende Verfahren der vorliegenden Erfindung bietet einen wirksamen und kostengünstigen Mechanismus zur Umwandlung von Methan in wertvollere Kohlenwasserstoffe.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen verbesserten Elektrokatalysator und ein verbessertes elektrokatalytisches Verfahren und insbesondere auf einen Verbundkatalysator zur Verwendung bei der partiellen Oxidation von Methan in einem elektrolytischen Verfahren.

Gemäß dem Verfahren nach der vorliegenden Erfindung wird Methan in einer elektrolytischen Zelle mit einer Anode, einer Kathode und einer elektrolytischen Lösung oxidiert.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Anode in der Form des Elektrokatalysators der vorliegenden Erfindung ausgebildet, dessen Details im folgenden beschrieben werden. Das elektrochemische Verfahren der Erfindung resultiert in der partiellen Oxidation von Methan, wodurch ein methanhaltiges Gas gebildet wird, woraus sich oxygenierte Kohlenwasserstoffe von kleinem Molekulargewicht unter gemäßigten Verfahrensbedingungen ergeben.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet eine übliche elektrolytische Zelle. Im Fall eines kompakten Elektrokatalysators, d.h. wobei das feinverteilte Katalysatormaterial auf einer nicht-porösen Elektrode abgelagert wird, beinhaltet das Verfahren das Reaktionsgas, in diesem Falle ein methanhaltiges Gas, das zum Elektrokatalysator der vorliegenden Erfindung durch eine elektrolytische Lösung diffundiert, in der auch eine Kathode eingetaucht ist. Wenn ein poröser Elektrokatalysator eingesetzt wird, d.h. wenn der Katalysator in der Form von feinverteilten, auf einer porösen Elektrode abgelagerten Partikeln ausgebildet ist, z. B. auf einem Filzmaterial, einem Gitter oder dergleichen, würde das Reaktionsgas vorzugsweise durch die poröse Elektrode diffundieren, um somit die Löslichkeit in Gas und Diffusionseinschränkungen zu vermeiden. Die vorstehenden

Verhältnisse sind für übliche elektrolytische Vorgänge typisch.

Die beim Prozeß der vorliegenden Erfindung benutzten Reaktionsgase enthalten reines Methan, in Wasserstoff gelöstes Methan und einen abwechselnden Impuls (alternating pulse of) von Methan und Wasserstoff. Während des elektrolytischen Vorganges, wenn reines Methan als Reaktionsgas benutzt wird, strömt das Methan ständig zum oder durch den Elektrokatalysator. Wenn gelöstes Methan als Reaktionsgas benutzt wird, strömt das Methan zum oder durch den Elektrokatalysator in ständiger oder gepulster Weise mit Wasserstoff oder abwechselnd mit Wasserstoff und Methan. Durch Speisung des Elektrokatalysators mit Wasserstoff wird die katalytische Aktivität verbessert.

Die beim Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete elektrolytische Lösung kann eine saure, eine basische oder eine Lösung mit neutralem pH-Wert sein. Typische saure Lösungen sind Schwefelsäure, Perchlorsäure und dergleichen. Typische basische Lösungen erfassen Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid und dergleichen. Zusätzlich können ionische Salze als elektrolytische Lösungen verwendet werden. Solche Salze sind z.B. Kaliumnitrat, Natriumsulfat und dergleichen. Zusätzlich können auch ionische Vermittler wie Fe(III), Cr(III), Co(III), Ce(IV) oder Cd(II) in Lösung verwendet werden.

Wie oben angemerkt, ist die beim Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Anode in der Form eines Elektrokatalysators gemäß der vorliegenden Erfindung ausgebildet. Der Elektrokatalysator ist ein Verbundelektrokatalysator, der eine Elektrode mit einem darauf abgelagerten, feinverteilten und leitenden Katalysator aufweist. Der Katalysator kann darauf in bekannter Weise durch Aufstreichen, elektronische Ablagerung etc. aufgebracht sein. Die Elektrode kann in der Form eines kompakten oder eines porösen Materials ausgebildet sein, wie z. B. eines Stabes, einer Platte, eines Gitters oder eines Filzmaterials. Das Material, aus dem die Elektrode gebildet ist, wird aus der Gruppe der Metalle, Metallegierungen, nichtmetallischen leitenden Materialien und Mischungen daraus ausgewählt. Die die Elektrode des Verbundelektrodenkatalysators bildenden Metalle und Metallegierungen enthalten ein aus der Gruppe der Gruppe-IB-Metalle, der Gruppe-VIB-Metalle, der Gruppe-VIII-Metalle und Mischungen daraus ausgewähltes Element. Besonders geeignete Materialien enthalten ein Element aus der Gruppe Au, Fe, Ag, Pt, Ir, Rh, Pd, Stahl, Mo, Ni und Mischungen daraus. Die am meisten bevorzugten Materialien zur Bildung der Elektrode enthalten ein aus der Gruppe Ag, Fe, Stahl, Ni und Mischungen daraus ausgewähltes Element. Im Fall, daß eine Elektrode aus nichtmetallischem, leitendem Material gebildet ist, werden die geeignetsten Materialien aus der Gruppe der kohlenstoffabgeleiteten Materialien, Keramik, Polymere, Metalloxide und Mischungen daraus ausgewählt.

Der auf die Elektrode aufgebraachte Katalysator ist ein feinverteiltes leitendes Material, das ein Element aus der Gruppe enthält, die aus Metallen der Gruppe IB, Metallen der Gruppe VIB, Metallen der Gruppe VIII und Mischungen davon besteht. Das Katalysatormaterial ist auf der Elektrode in bekannter Art fein verteilt, wie weiter oben beschrieben.

Es hat sich gezeigt, daß die katalytische Aktivität, die dem Elektrokatalysator zukommt, um so besser ist, je kleiner die Partikelgröße des feinverteilten (finely dispersed) Katalysatormaterials ist. Die Partikelgröße des auf der Elektrode verteilten Partikelmaterials liegt zwischen 0,0001  $\mu\text{m}$  und etwa 800  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 0,001  $\mu\text{m}$  und etwa 200  $\mu\text{m}$ . Die Dicke der feinverteilten leitenden Katalysatorschicht sollte so uniform oder gleichmäßig wie möglich sein, um eine effektive Aktivität zu erzeugen. Die Dickenerfordernisse der feinverteilten Katalysatorschicht sind ausbalanciert, um strukturelle Vollständigkeit (integrity) gleichzeitig bei einer ökonomischen Menge von Katalysatormaterial zu erreichen. Es wurde festgestellt, daß Katalysatorschichten von 0,01  $\mu\text{m}$  die erforderliche strukturelle Vollständigkeit aufweisen und im allgemeinen eine Dicke von mehr als 2  $\mu\text{m}$  aus ökonomischen Gründen unerwünscht ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Elektrokatalysators gemäß der vorliegenden Erfindung ist auf die Elektrode eine Schicht eines leitenden Polymers aufgebracht, und der feinverteilte und leitende Katalysator wird auf dem leitenden Polymer abgelagert. Die Anwesenheit des leitenden Polymers verbessert die Verteilung des feinverteilten Katalysators auf der Elektrode, wodurch weniger Katalysatormaterial benötigt wird. Geeignete Materialien, aus denen das leitende Polymer gebildet wird, sind Teflon, Polyanilin, Polypyrrol, perfluorierte Membranen, Polymer-Fluorcarbon-Copolymer, Acrylpolymer, Metacrylpolymer und Mischungen daraus, und die am meisten bevorzugten Materialien werden aus der Gruppe Polypyrrol und perfluorierte Polymere und Mischungen daraus ausgewählt. Die Dicke der leitenden Polymerschichten sollte 5,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1,0  $\mu\text{m}$ , nicht überschreiten, um einen zu hohen elektrischen Widerstand zu vermeiden.

Die elektrolytische Zelle kann in der Art einer Brennstoffzelle betrieben werden, indem Sauerstoff an der Kathode zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  reduziert wird. Wenn die Zelle in dieser Art betrieben wird, braucht kein elektrischer Strom angelegt zu werden. Die beim Betrieb der elektrolytischen Zelle in der Art einer Brennstoffzelle erhaltenen chemischen Produkte sind ähnlich jenen, die beim Betrieb der elektrolytischen Zelle unter den unten beschriebenen Verfahrensbedingungen erhalten werden. Der Vorteil des Betriebs der elektrolytischen Zelle in der Art als Brennstoffzelle ist, daß kein elektrischer Strom angelegt werden muß. Diese Betriebsweise wird im folgenden Beispiel IV beschrieben.

Wie oben angemerkt, kombiniert das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung die elektrolytische Prozeßtechnologie und die katalytische Prozeßtechnologie zur Umwandlung von Methan in ein höher oxidiertes Produkt. Das elektrokatalytische Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird unter den folgenden Betriebsparametern durchgeführt:

Temperatur: 0 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 70°C;  
 Druck: 0,5 bis 100 at, vorzugsweise 0,8 bis 30 at;  
 Spannung: 0 bis 20 V, entweder Gleich-, Wechsel- oder pulsierende Spannung; und  
 Strom: 0 bis 1,0  $\text{Acm}^{-2}$ , vorzugsweise 0 bis 0,5  $\text{Acm}^{-2}$  (amps  $\text{cm}^{-2}$ ), entweder Gleich-, Wechsel- oder pulsierender Strom.

Durch Speisung des Elektrokatalysators mit Wasserstoff, d.h. Zufuhr von Wasserstoff zum Elektrokatalysator mit Methanimpulsen abwechselnd mit Methan und Wasserstoff, wird die Umwandlung von Methan pro Gramm Katalysator verbessert, d.h. die Katalysatoraktivität. Wie oben angemerkt, kann Methan dem Elektrokatalysator entweder mit Wasserstoff oder mit abwechselnden Impulsen mit Wasserstoff und Methan zugeführt werden.

Zusätzlich kann die Kathode der elektrochemischen Zelle die Form eines Verbundelektrokatalysators annehmen, wie oben beschrieben. In diesem Fall können Anode und Kathode während des elektrolytischen Verfahrens selektiv ausgetauscht (alternated) werden, um so die Lebensdauer der Elemente zu verlängern.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung sind den folgenden Beispielen zu entnehmen, welche in keiner Weise als einschränkend anzusehen sind.

#### Beispiel I

Beispiel I wurde durchgeführt, um zu zeigen, daß bei der Oxidation von Methan verwendete, bekannte Katalysatoren unwirksam sind, wenn sie beim elektrokatalytischen Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die in den Beispielen benutzte elektrochemische Zelle ist von bekanntem Aufbau und besteht aus (1) einer Platinanode, (2) einer Bezugselektrode aus Ag/AgCl, (3) einer Anode in der Form bekannter Anoden oder in der Form des Elektrokatalysators der vorliegenden Erfindung, (4) einer Methan-Blasenammer (methane bubblingtube) und (5) einem Kondensor zum Sammeln der im elektrokatalytischen Verfahren gebildeten flüchtigen Produkte. Die gesammelten Produkte aller Beispiele wurden durch Gaschromatographie untersucht. Die bei den elektrokatalytischen Verfahren eingesetzten elektrischen Parameter wurden mit einem bekannten programmierten Potentiostaten gesteuert.

Drei getrennte Läufe wurden mit der oben beschriebenen elektrochemischen Zelle durchgeführt. Alle Reaktionen fanden bei einer Temperatur von 25°C statt. Die Zellenspannung wurde gepulst bei -0,2 V, während 100 sec, und dann bei +0,64 V während 50 sec. Beim ersten Lauf war die verwendete Anode ein üblicher Katalysator mit einem Pd-Draht. Die in der elektrochemischen Zelle eingesetzte elektrolytische Lösung war eine 0,6-molare HClO<sub>4</sub>-Lösung. Beim zweiten Lauf war die verwendete Anode ein bekannter Katalysator mit auf einem Pd-Draht verteilten Silberpartikeln. Die beim zweiten Lauf eingesetzte elektrolytische Lösung war eine Lösung von  $2 \times 10^{-6}$ -molarem Ag<sup>+</sup>, 0,5-molarem HClO<sub>4</sub>. Lauf 3 wurde mit derselben Anode wie in Lauf 2 durchgeführt mit einer elektrolytischen Lösung von  $2 \times 10^{-6}$ -molarem Ag<sup>+</sup>, 0,5-molarem HClO<sub>4</sub> und  $10^{-3}$ -molarem Fe<sup>3+</sup>.

Die Ergebnisse der drei obenerwähnten Läufe können wie folgt zusammengefaßt werden. Lauf 1 offenbarte eine starke Methanadsorption auf der Anode; es wurden jedoch keine Oxidationsprodukte gebildet. Lauf 2 war durch eine konkurrierende Ag-Methan-Adsorption auf der Anode gekennzeichnet; ebenso wie im Fall von Lauf 1 waren jedoch keine Oxidationsprodukte von Methan beobachtbar. Lauf 3 ergab einen Lösungs/Umordnungszyklus (dissolution-rearrangement cycle) von Silber. Eine leichte Oxidation von Methan wurde beobachtet, war aber nicht direkt meßbar.

Die vorstehenden Beispiele zeigen, daß aus dem Stand der Technik bekannte Katalysatoren nicht als Elektrokatalysatoren bei dem elektrokatalytischen Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

#### Beispiel II

Um die katalytische Aktivität eines Elektrokatalysators gemäß der vorliegenden Erfindung beim elektrokatalytischen Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren, wurde eine zu der in Beispiel I eingesetzten identische elektrochemische Zelle verwendet. Die elektrolytische Lösung war eine 0,5-molare HClO<sub>4</sub>-Lösung. Die Reaktion fand bei 25°C statt, und die Zellenspannung wurde eine Stunde lang jeweils 100 sec auf 0,2 V und dann 50 sec auf +0,64 V gehalten.

Die verwendete Anode enthielt einen Elektrokatalysator gemäß der vorliegenden Erfindung in der Form eines Verbundkatalysators mit einer kompakten Graphitelektrode mit einer geometrischen Fläche von 48 cm<sup>2</sup> mit darauf abgelagertem Pd. Das Pd wurde durch elektrolytische Ablagerung auf die kompakte Elektrode aufgebracht. Das elektrokatalytische Verfahren wurde wie oben beschrieben durchgeführt, und die resultierenden Produkte wurden als Äthanol und Methanol identifiziert. Bezogen auf die Pd-Speisung war die Methanolausbeute 40 mmol m<sup>-2</sup><sub>Pd</sub> und die Äthanolausbeute 5 mmol m<sup>-2</sup><sub>Pd</sub>.

Vorstehendes zeigt, daß der Elektrokatalysator der vorliegenden Erfindung für die Oxidation von Methan durch das elektrokatalytische Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wirksam ist.

#### Beispiel III

Um den bevorzugten Aufbau des Elektrokatalysators gemäß der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren, wurden vier Läufe mit verschiedenen Elektrokatalysatoren gemäß der vorliegenden Erfindung durchgeführt. In jedem Lauf war die elektrolytische Lösung 0,5-molares NaOH, und die Zellenspannung wurde konstant auf +300 mV gehalten.

Beim ersten Lauf wurden Pd-Partikel elektrolytisch auf einem Graphitstab gemäß der vorliegenden Erfindung verteilt. Ungefähr 25 mg Pd wurden auf dem Graphitstab verteilt, und die Partikelgröße des Pd war durchschnittlich ca. 400 pm.

Beim Lauf 2 bestand die Anode aus Pd-Partikeln in der in Lauf 2 erwähnten Menge und-Größe, in gleicher Weise wie in Lauf 1 auf einer Stahlplatte abgelagert.

Beim Lauf 3 bestand die Elektrode aus einem Elektrokatalysator mit auf einem Pd-Draht abgelagerten Pd-Partikeln der oben beschriebenen Größe. Bei diesem dritten Lauf war die Gesamtmenge des beim Verbund-

katalysator eingesetzten Pd 10 g, wodurch der Elektrokatalysator extrem teuer wurde. Das Pd wurde elektrolytisch abgelagert.

Beim vierten Lauf wurde ein bevorzugter Elektrokatalysator als Anode verwendet, welche/r aus einer Stahlelektrode mit einer Schicht aus leitendem Polymer, Polypirrol bestand, auf der/dem die feinkörnigen Pd-Partikel der Läufe 1 bis 3 in einer Menge von ca. 25 mg Pd verteilt wurden. Das Pd wurde elektrolytisch abgelagert.

Die Ergebnisse von Beispiel III sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Lauf	Katalysator	MeOH	EtOH	PrOH	Me <sub>2</sub> CO	Umwandl CH <sub>4</sub> μmol <sup>-1</sup> g <sub>Pd</sub>	Faradayischer Wirkungsgrad %
1	Pd/Graph	j	j	n	n	56	6,1
2	Pd/Stahl	n	j	n	n	5	1,6
3	Pd/Pd	n	j	j	n	0,031	0,02
4	Pd/pp/Stahl	j	j	j	j	240	2,2

wobei "j" für ja und "n" für nein steht.

Wie man aus Tabelle I sehen kann, war die katalytische Aktivität, d.h. die Umwandlung von Methan pro Gramm Katalysator, beim Lauf 4 bei weitem am größten, wo Pd auf einer mit Polypirrol beschichteten Elektrode abgelagert wurde. Die katalytische Aktivität des Katalysators von Lauf 4 war ca. fünfmal größer als die im zweitbesten Lauf, dem Lauf 1. Weiterhin ergab Lauf 4 Methanol, Äthanol, Propanol und Azeton. Keiner der anderen Läufe lieferte alle vier dieser Produkte.

Wie aus dem vorstehenden ersehen werden kann, ergibt ein Katalysator, bei dem eine Schicht von leitendem Polymer eingesetzt wird, eine höhere katalytische Aktivität, während gleichzeitig weniger Katalysator benötigt wird. Diese höhere Ausbeute scheint der Tatsache zuzuschreiben zu sein, daß die Pd-Partikel auf der Polymer-schicht gleichmäßiger verteilt werden kann.

## Beispiel IV

Die obem beschriebene elektrochemische Zelle kann als Brennstoffzelle benutzt werden. Um dies zu demonstrieren, wurde eine elektrochemische Zelle identisch zu der in Beispiel II beschriebenen gewählt; außer daß die kathodische Reaktion eine Oxidations-Reduktions-Reaktion war, wobei Sauerstoff der Kathode zur Bildung von H<sub>2</sub>O zugeführt wurde. Kein Strom wurde angelegt. Die erhaltenen chemischen Produkte waren ähnlich zu den in Beispiel II erzielten; jedoch ergab sich eine günstige Netto-Energiebilanz ohne die Notwendigkeit einer externen Stromquelle. Dies ist deshalb äußerst wichtig, da die Reaktion energiewirksam ist.

## Beispiel V

Um die Wirkung von Wasserstoffspeisung an den Elektrokatalysator der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren, wurde die nach Beispiel III aufgebaute elektrochemische Zelle mit einem Elektrokatalysator als Anode mit elektrolytisch auf eine Pd-Folie abgelagerten Pd-Partikeln benutzt. Ein erster Lauf wurde durchgeführt, wobei Methan dem Elektrokatalysator zugeführt wurde.

In einem zweiten Lauf wurde der Elektrokatalysator mit Wasserstoff gespeist, indem Wasserstoff dem Elektrokatalysator mit einem elektrischen Strom von 1,1 mA cm<sup>-2</sup> (1,1 mamp an<sup>-2</sup>) zugeführt wurde. Die Ergebnisse dieser Läufe sind in Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

Beschreibung	EtOH	PrOH	Me <sub>2</sub> CO
Pd/Pd ohne H <sub>2</sub>	22	17	—
Pd/Pd mit H <sub>2</sub>	87	233	—

Wie man deutlich sehen kann, zeigte Lauf 2, bei dem der Elektrokatalysator mit Wasserstoff gespeist wurde, eine bei weiterem höhere Umwandlungsrate von Methan als der ohne Wasserstoffspeisung des Elektrokatalysators ausgeführte Lauf.

Der Elektrokatalysator der vorliegenden Erfindung erlaubt die Umwandlung von Methan in höherwertige Produkte über ein elektrokatalytisches Verfahren. Das Verfahren und der Elektrokatalysator gemäß der vorliegenden Erfindung bieten erhebliche Vorteile gegenüber anderen bekannten Verfahren zur Oxidation von Methan.

Diese Erfindung kann in anderen Formen und auf anderen Wegen ausgeführt werden, ohne daß von derem

Geist oder von deren wesentlichen Eigenschaften abgewichen wird. Die vorliegende Ausführungsform ist daher in jeglicher Hinsicht nur als beispielhaft und als nicht einschränkend anzusehen, wobei der Schutzbereich der Erfindung durch die Ansprüche angegeben wird, und wobei alle Änderungen innerhalb der Bedeutung und des Äquivalenzbereichs hierunter fallen.

# Patentansprüche

1. Katalysator als Verbundkatalysator, insbesondere als Elektro-Katalysator, mit einer Elektrode und einem darauf angeordneten, feinverteilten und leitenden Katalysator, bei dem die Elektrode ein Material aufweist, das aus der Gruppe der Metalle, Metallegierungen, nichtmetallischen leitenden Materialien und/oder Mischungen daraus ausgewählt ist, wobei

a) die genannten Metalle und Metallegierungen ein aus der Gruppe ausgewähltes Element enthalten, welche aus Gruppe-IB-Metallen, Gruppe-VIB-Metallen, Gruppe-VIII-Metallen und/oder Mischungen daraus besteht und wobei

b) die genannten nichtmetallischen leitenden Materialien aus der Gruppe der kohlenstoffabgeleiteten Materialien, Keramik, Polymere, Metalloxide und Mischungen daraus ausgewählt sind, und der genannte Katalysator mit feinverteilten Metallpartikeln mit einem aus der Gruppe ausgewählten Element versehen ist, welche Gruppe-IB-Metalle, Gruppe-VIB-Metalle, Gruppe-VIII-Metalle und/oder Mischungen daraus enthält.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der genannten Metallpartikel des Verbundkatalysators zwischen ca. 0,0001 µm und 800 µm beträgt, bevorzugt zwischen ca. 0,001 µm und 200 µm.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der leitende Katalysator eine Dicke von weniger oder gleich 2 µm hat, wobei die Dicke im wesentlichen gleichförmig ist.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Dicke des genannten feinverteilten, leitenden Katalysators zwischen ca. 0,01 µm und ca. 0,10 µm liegt.

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode aus einem Material hergestellt ist, das in Form eines Stabes, eines Gitters, einer Platte oder eines Filzmaterials vorliegt.

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial ein Element aus der Gruppe Au, Fe, Ag, Pt, Ir, Rh, Pd, Stahl, Mo, Ni und/oder Mischungen daraus enthält.

7. Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial ein Element aus der Gruppe Ag, Fe, Stahl, Ni und/oder Mischungen daraus enthält.

8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode ein nichtmetallisches leitendes Material aus der Gruppe Graphit und Keramikmaterial enthält.

9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Element aus der Gruppe Ni, Mo, Co, Pd, Ir, Rh, Ru, Pt, Fe, Ag und/oder Mischungen daraus enthält.

10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator feinverteilte Partikel mit einem Element aus der Gruppe Ni, Pd, Ir, Ru und/oder Mischungen daraus enthält.

11. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode mit einer Schicht eines leitenden Polymers überzogen ist, und daß der feinverteilte sowie leitende Katalysator auf dem leitenden Polymer abgelagert wird.

12. Katalysator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das leitende Polymer aus der Gruppe Teflon, Polyanilin, Polypirrol, perfluorinierte Membranen, Polymer-Fluorcarbon-Copolymer, Acrylpolymere, Metacrylpolymere und/oder Mischungen daraus ausgewählt ist.

13. Katalysator nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polypirrol und perfluorinierte Polymere und/oder Mischungen daraus ausgewählt ist.

14. Katalysator nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der leitenden Polymerschicht kleiner oder gleich ca. 5,0 µm, insbesondere kleiner oder gleich ca. 1,0 µm, ist.

15. Elektrokatalytisches Verfahren, insbesondere unter Einsatz eines Katalysators nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 14, zur partiellen Oxidation eines methanhaltigen Gases in einer elektrochemischen Zelle mit einer Anode und einer Kathode, bei dem eine Anode in der Form eines Verbundelektrokatalysators mit einer Elektrode mit darauf angeordnetem, feinverteiltem und leitendem Katalysatormaterial hergestellt wird, wobei das genannte Katalysatormaterial ein Element aus der Gruppe enthält, die Gruppe-IB-Metalle, Gruppe-VIB-Metalle, Gruppe-VIII-Metalle und Mischungen daraus erfaßt, und bei dem das genannte methanhaltige Gas in der elektrochemischen Zelle unter elektrochemischen Bedingungen mit dem Verbundelektrokatalysator kontaktiert und das Methan partiell oxidiert wird.

16. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Elektrode ein Material enthält, das aus der Gruppe der Metalle, Metallegierungen, nichtmetallischen leitenden Materialien und/oder Mischungen daraus ausgewählt ist, wobei die genannten Metalle und Metallegierungen ein aus der Gruppe ausgewähltes Element enthalten, die Gruppe-IB-Metalle, Gruppe-VIB-Metalle, Gruppe-VIII-Metalle und Mischungen daraus erfaßt, und wobei weiterhin die genannten nichtmetallischen leitenden Materialien aus der Gruppe der kohlenstoffabgeleiteten Materialien, Keramik, Polymere, Metalloxide und Mischungen daraus ausgewählt wurden.

17. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der genannten Metallpartikel zwischen ca. 0,0001 µm und 800 µm beträgt.

18. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der genannten Metallpartikel zwischen ca. 0,001 µm und 200 µm beträgt.

19. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der

leitende Katalysator mit einer Dicke von weniger oder gleich  $2\text{ }\mu\text{m}$  im wesentlichen gleichförmig fein verteilt aufgebracht wird.

20. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 18, gekennzeichnet durch eine durchschnittliche Dicke des genannten feinverteilten, leitenden Katalysators zwischen ca.  $0,01\text{ }\mu\text{m}$  und ca.  $0,10\text{ }\mu\text{m}$ .

21. Elektrokatalytisches Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Elektrode aus einem Material in Form eines Stabs, eines Gitters, einer Platte oder eines Filzmaterials hergestellt wird. 5

22. Elektrokatalytisches Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Elektrodennmaterial ein Element aus der Gruppe Au, Fe, Ag, Pt, Ir, Rh, Pd, Stahl, Mo, Ni und/oder Mischungen daraus enthält, insbesondere ein Element aus der Gruppe Ag, Fe, Stahl, Ni und/oder Mischungen daraus. 10

23. Elektrokatalytisches Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Elektrode ein nichtmetallisches, leitendes Material aus der Gruppe Graphit und Keramikmaterial enthält.

24. Elektrokatalytisches Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der genannte Katalysator ein Element aus der Gruppe Ni, Mo, Co, Pd, Ir, Rh, Ru, Pt, Fe, Ag und/oder Mischungen daraus enthält. 15

25. Elektrokatalytisches Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der genannte Katalysator feinverteilte Partikel mit einem Element aus der Gruppe Ni, Pd, Ir, Ru und/oder Mischungen daraus enthält. 20

26. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Elektrode mit einer Schicht eines leitenden Polymers überzogen sowie der genannte feinverteilte und leitende Katalysator auf dem leitenden Polymer abgelagert wird.

27. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte leitende Polymer aus der Gruppe Teflon, Polyanilin, Polypirrol, perfluorinierte Membranen, Polymer-Fluorcarbon-Copolymer, Acrylpolymer, Metacrylpolymer und/oder Mischungen daraus ausgewählt wird, insbesondere aus der Gruppe Polypirrol und perfluorinierte Polymere und/oder Mischungen daraus. 25

28. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der leitenden Polymerschicht kleiner oder gleich ca.  $5,0\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere kleiner oder gleich ca.  $1,0\text{ }\mu\text{m}$ , gewählt wird. 30

29. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß es unter folgenden Verfahrensbedingungen durchgeführt wird:

Spannung: bis zu  $20\text{ V}$ ;

Strom: bis zu  $1,0\text{ A cm}^{-2}$ . 35

30. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung und der Strom als Impulse angelegt werden.

31. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung und der Strom als wechselnde Impulse angelegt werden. 40

32. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung und der Strom als konstante Impulse angelegt werden.

33. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 32, insbesondere nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrokatalysator mit einer kompakten Elektrode gebildet wird. 45

34. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 32, insbesondere nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrokatalysator mit einer porösen Elektrode gebildet wird.

35. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spannung von bis zu  $2,0\text{ V}$  angelegt wird.

36. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß ein Strom von bis zu  $0,5\text{ A cm}^{-1}$  angelegt wird. 50

37. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolytische Verfahren bei einer Temperatur von bis zu  $200^\circ\text{C}$  durchgeführt wird, insbesondere bei einer Temperatur zwischen ca.  $20$  und  $70^\circ\text{C}$ .

38. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Druck zwischen  $0,5$  und  $100\text{ at}$  durchgeführt wird, insbesondere bei einem Druck zwischen  $0,8$  und  $30\text{ at}$ . 55

39. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 38, insbesondere nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrokatalysator Wasserstoff zugeführt wird, so daß dieser mit Wasserstoff gespeist wird. 60

40. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 15, 17 oder 39, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoff mit Methan zugeführt wird.

41. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 15, 17 oder 40, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoff abwechselnd mit Methan impulsförmig zugeführt wird.

42. Elektrokatalytisches Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathode Sauerstoff zugeführt wird, wobei die elektrochemische Zelle als Brennstoffzelle eingesetzt wird. 65

43. Elektrokatalytisches Verfahren insbesondere nach Anspruch 15, unter Einsatz eines Verbundkatalysators nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Kathode

feinverteilte Metallpartikel mit einem Element aus der Gruppe Ni, Mo, Co, Pd, Ir, Rh, Ru, Pt, Fe, Ag und/oder Mischungen daraus enthält.

44. Elektrokatalytisches Verfahren nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Kathode feinverteilte Metallpartikel mit einem Element aus der Gruppe Ni, Pd, Ir, Ru und/oder Mischungen daraus enthält.

45. Elektrokatalytisches Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Anode und die genannte Kathode periodisch während des elektrochemischen Betriebs getauscht werden.